

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 743 796

(21) N° d'enregistrement national : 96 00533

(51) Int Cl⁶ : C 01 B 21/097, C 01 B 39/54, B 01 J 27/24, 27/16,
29/82, 29/84 // (B 01 J 27/16, 103:26, 103:30, 103:34, 103:36,
103:52, 103:50, 103:54, 103:48, 103:32, 103:42, 103:40,
103:60, 103:19, 105:10)

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 18.01.96.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 25.07.97 Bulletin 97/30.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : CERNIX SOCIETE A
RESPONSABILITE LIMITEE — FR et INVERSITE
CATHOLIQUE DE LOUVAIN — BE.

(72) Inventeur(s) : PELTIER VALERIE, CONANEC
ROLAND, MARCHAND ROGER, RAZAFINDRAKOTO
JOHN, LAURENT YVES, FRIPIAT NATHALIE,
GUEGUEN ERWAN, BASTIANS PHILIPPE et
GRANGE PAUL.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire : REGIMBEAU.

(54) METALLOPHOSPHATES HYDROGENES, LEUR PREPARATION ET LEUR UTILISATION COMME
CATALYSEURS.

(57) L'invention concerne des métallophosphates de formule $M^{\alpha} A_1^{1-y} P_{1-y} O_x N_y H_z$ (I) dans laquelle
M est un métal de degré d'oxydation α et M est choisi
dans le groupe comprenant La, Ga, In, Zr, Si, Ge, W, Mo,
Mn, Cr, Ti, Nb, V, Fe, B et Mg.
 α est compris entre 2 et 6, bornes incluses.



L'invention a pour objet des métallophosphates hydrogénés. Elle vise également leur procédé de préparation et leur utilisation comme catalyseurs.

Il est connu de réaliser des matériaux à base de phosphates, notamment Al P O₄. On sait qu'ils présentent, sous forme divisée, un intérêt certain dans le domaine de la catalyse hétérogène, que ce soit comme catalyseurs proprement dits, ou comme supports de catalyseurs. Toutefois, ces catalyseurs ou supports de catalyseurs sont améliorables en terme de nature, de nombre et de force des sites acido-basiques de surface.

A cette fin, il a été réalisé d'autres matériaux à base de phosphate, tels ceux décrits dans le document FR 2 667 856. Dans ce document, les métallophosphates comprennent de l'azote et sont dépourvus d'hydrogène. Ils comportent un métal tel que de l'aluminium, du bore, du chrome, du fer ou du manganèse. Le métal est présent avec un degré d'oxydation égal à 2 ou à 3.

D'après ce document, de tels métallophosphates présenteraient l'avantage de posséder des sites acido-basiques de surface répartis de manière homogène. Toutefois, si ce document presuppose que les métallophosphates azotés qui s'y trouvent décrits seraient intéressants comme catalyseurs universels, aucun exemple concret n'est donné pour venir confirmer leur activité catalytique.

La demande de brevet WO 95/21 123 décrit des métallophosphates particuliers, à savoir des aluminophosphates azotés et hydrogénés. Cette demande décrit aussi leur utilisation en tant que catalyseurs ou supports de catalyseurs. Néanmoins, il apparaît que ces métallophosphates contiennent déjà une limitation due justement au fait qu'ils comprennent tous forcément de l'aluminium.

Dans ce document WO 95/21123, les aluminophosphates décrits contiennent tous à la fois des atomes d'hydrogène et des atomes d'azote.

Par ailleurs, il est prévu l'introduction de métaux additionnels dans l'ensemble des aluminophosphates décrits. Il s'agit, ou bien d'introduire un métal au degré d'oxydation zéro, notamment du platine ou de l'étain, ou 5 bien d'introduire un cation alcalin au degré d'oxydation 1, notamment du sodium ou du lithium. Cependant, il n'est nullement envisagé d'introduire un élément cationique à un degré d'oxydation supérieur à 1. En d'autres termes, ce document envisage uniquement le dopage des 10 aluminophosphates par un alcalin ou un métal. Il s'agit là encore d'une autre limitation.

Or, d'un point de vue purement technique, il serait plus commode de pouvoir fabriquer des catalyseurs à partir d'une gamme plus large de métaux. Par exemple, il 15 serait intéressant de pouvoir utiliser d'autres métaux que l'aluminium pour servir de structure de base du catalyseur. En outre, il serait également opportun, lorsque l'on souhaite utiliser plusieurs métaux pour fabriquer le catalyseur, de pouvoir les mettre en oeuvre 20 avec un degré d'oxydation autre que 0 ou 1.

D'ailleurs, s'il était possible de surmonter une telle limitation, l'intérêt ne serait pas uniquement de l'ordre de la commodité, mais on pourrait aussi envisager 25 d'adapter la composition du catalyseur en fonction de la réaction mise en oeuvre.

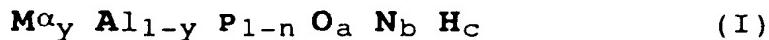
En effet, on peut penser qu'il deviendrait ainsi possible de moduler éventuellement à volonté, en jouant sur le choix des métaux, la nature, le nombre et la force 30 des sites catalytiques de surface. De cette manière, on pourrait modifier, le cas échéant, la sélectivité des catalyseurs ou le taux de conversion selon les résultats souhaités.

Par conséquent, il serait souhaitable de fournir 35 une famille de matériaux utiles comme catalyseurs qui complète la palette des catalyseurs connus à ce jour. De cette manière, on pourrait faciliter leur fabrication puisque le choix des éléments de départ serait plus large.

De plus, on peut penser que le catalyseur pourrait être choisi en fonction des objectifs à atteindre pour telle ou telle réaction.

L'invention a pour but de fournir une famille de matériaux utiles comme catalyseurs ou comme supports de catalyseurs, ces matériaux pouvant être fabriqués à partir de divers éléments de base, afin de répondre à un critère de commodité technique et à la nécessité d'adapter le catalyseur à une application spécifique donnée.

On y parvient, selon l'invention, en ce qu'on réalise un métalophosphate de formule I :



dans laquelle

M est un métal de degré d'oxydation α et M est choisi dans le groupe comprenant La, Ga, In, Zr, Si, Ge, W, Mo, Mn, Cr, Ti, Nb, V, Fe, B et Mg,

α est compris entre 2 et 6, bornes incluses,

$$0 \leq a \leq 1/2 [3 - y (3 - \alpha) + 5 (1-n) + c]$$

$$0 \leq b \leq 1/3 [3 - y (3 - \alpha) + 5 (1-n) + c]$$

$$0 < y \leq 1$$

$$-2 \leq n < 1$$

$$0 < c \leq 1 \text{ avec,}$$

$$2a + 3b = 8 + (\alpha-3)y - 5n + c.$$

On notera que α est un nombre réel ; il représente toute valeur comprise entre 2 et 6.

Les métalophosphates de formule I conformes à l'invention comprennent tous de l'hydrogène. On observe qu'ils peuvent, par contre, être exempts d'oxygène et/ou d'azote.

Dans la formule I, M correspond à un élément cationique de degré d'oxydation compris entre 2 et 6 ; il est toujours présent ; par contre, l'alumunium peut être absent.

La relation

$$2a + 3b = 8 + (\alpha-3)y - 5n + c$$

provient de la relation d'électroneutralité à laquelle satisfait le métallopophosphate de formule I, c'est-à-dire :

$$2a + 3b = \alpha y + 3(1-y) + 5(1-n) + c$$

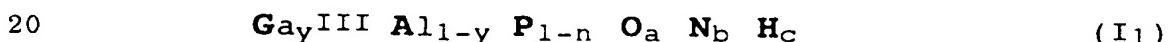
Le terme de gauche correspond aux anions ; celui de droite, aux cations.

Par conséquent, les métallophosphates selon l'invention sont en fait des métallophosphates hydrogénés comprenant un élément cationique. Ce dernier est présent avec un degré d'oxydation relativement élevé, c'est-à-dire compris entre 2 et 6.

De préférence, les métallophosphates contiennent des atomes d'oxygène, c'est-à-dire que dans la formule I, a est différent de zéro.

Plus préférentiellement, les métallophosphates
15 contiennent le métal M à un degré d'oxydation α compris
entre 3 et 4.

Avantageusement, les métallophosphates conformes à l'invention répondent à la formule I₁ :



dans laquelle :

$$0 \leq a \leq 4 - 1/2(5n - c)$$

$$0 \leq b \leq 8/3 - 1/3(5n - c)$$

$$25 \qquad \qquad 0 < y \leq 1$$

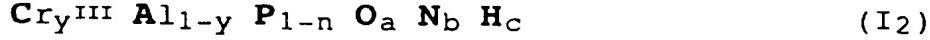
$$-2 \leq n < 1$$

$$0 < c \leq 1$$

$$2a + 3b = 8 - 5$$

Sales via auto

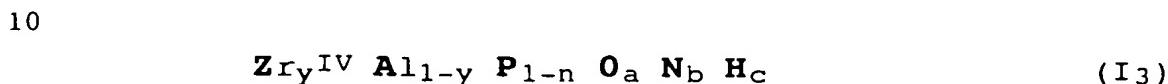
30 métallopophosphates conformes à l'invention, ceux-ci répondent à la formule I₂ :



35 dans laquelle

$$\begin{aligned}
 0 &\leq a \leq 4 - 1/2 (5n - c) \\
 0 &\leq b \leq 8/3 - 1/3 (5n - c) \\
 0 &< y \leq 1 \\
 -2 &\leq n < 1 \\
 5 &0 < c \leq 1 \text{ avec,} \\
 &2a + 3b = 8 - 5n + c.
 \end{aligned}$$

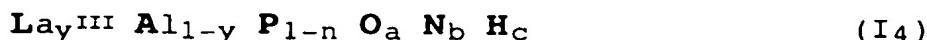
Selon une autre variante avantageuse des métallophosphates conformes à l'invention, ceux-ci répondent à la formule I₃ :



dans laquelle

$$\begin{aligned}
 0 &\leq a \leq 4 + 1/2 (y - 5n + c) \\
 15 &0 \leq b \leq 8/3 + 1/3 (y - 5n + c) \\
 0 &< y \leq 1 \\
 -2 &\leq n < 1 \\
 0 &< c \leq 1 \text{ avec,} \\
 &2a + 3b = 8 + y - 5n + c.
 \end{aligned}$$

20 Selon encore une autre variante avantageuse des métallophosphates conformes à l'invention, ceux-ci répondent à la formule I₄ :



dans laquelle :

$$\begin{aligned}
 0 &\leq a \leq 4 - 1/2 (5n - c) \\
 0 &\leq b \leq 8/3 - 1/3 (5n - c) \\
 0 &< y \leq 1 \\
 30 &-2 \leq n < 1 \\
 0 &< c \leq 1 \text{ avec,} \\
 &2a + 3b = 8 - 5n + c.
 \end{aligned}$$

Au sens de la présente invention, le symbole M peut représenter soit un seul métal, soit plusieurs métaux différents les uns des autres. Dans le second cas, M représente en somme une combinaison pondérée de plusieurs métaux M₁, M₂, ... M_i, ces métaux ayant respectivement un

degré d'oxydation $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i$ dont la moyenne est égale à α et est comprise entre 2 et 6.

Avantageusement, les métallophosphates selon l'invention présentent des atomes d'hydrogène de surface 5 sous la forme de groupe -OH et/ou -P-OH et/ou -P-NH_x et/ou -M-NH_x et/ou Al-NH_x, avec x = 1, 2, 3 ou 4.

A cet égard, on notera qu'une proportion importante des atomes d'azote de surface se trouvent liés à au moins un atome d'hydrogène.

La présence de liaison hydrogène peut être mise en évidence au moyen de la spectrométrie infrarouge. En effet, on peut repérer sur les spectres des bandes caractéristiques des différentes liaisons et identifier les groupements correspondants.

Des compositions volumiques globales des métallophosphates qui sont particulièrement préférées, sont :

- La P O_{3,3} N_{0,5} H_{0,1},
- Zr P_{0,9} O_{3,25} N_{0,7} H_{0,1},
- 20 - Zr P O_{1,43} N_{1,91} H_{0,1},
- Zr_{0,9} Al_{0,1} P_{0,9} O_{3,2} N_{0,7} H_{0,1},
- Cr_{0,15} Al_{0,85} P O_{1,5} N_{1,7} H_{0,1},
- Ga_{0,5} Al_{0,5} P O_{3,3} N_{0,5} H_{0,1},
- Ga_{0,5} Al_{0,5} P O_{1,77} N_{1,52} H_{0,1},
- 25 - Ga_{0,5} Al_{0,5} O_{1,11} N_{1,96} H_{0,1},
- Ga_{0,1} Al_{0,9} P O_{1,84} N_{1,47} H_{0,1},
- Ga_{0,15} Al_{0,85} P O_{2,29} N_{1,17} H_{0,1},
- Ga_{0,5} Al_{0,5} P O_{2,62} N_{0,95} H_{0,1},
- Ga_{0,9} Al_{0,1} P O_{2,44} N_{1,07} H_{0,1},
- 30 - Ga_{0,1} Al_{0,9} P O_{2,89} N_{0,77} H_{0,1},
- Ga_{0,1} Al_{0,9} P O_{4,05} H_{0,1}.

Selon une variante de la présente invention, les métallophosphates peuvent être modifiés par adjonction de sites métalliques additionnels capables d'activer l'hydrogène, en particulier un métal choisi dans le groupe comprenant Pt, Pd, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Cu, Ni, Co, Fe, Mo, Au, Ag, Sn et/ou par adjonction de sites métalliques

capables d'augmenter le nombre et la force des sites basiques, en particulier un métal choisi dans le groupe comprenant Li, Na, K, Rb et Cs.

De préférence, les métallophosphates comprennent 5 de 0,01 à 15 % en masse de métal additionnel.

Pour certaines réactions, il peut s'avérer utile de mettre en oeuvre des métallophosphates modifiés par adjonction de métaux. En particulier, on peut mettre en oeuvre avantageusement un métallophosphate qui comporte de 10 0,1 à 3 % en masse de Pt ou de Pt et de Sn, la concentration en masse en Sn étant alors comprise entre 0,1 et 2,5 % ; 0,1 étant exclus.

Pour d'autres réactions, le métallophosphate comporte avantageusement environ 2 % en masse d'un métal 15 choisi dans le groupe comprenant Li, Na, K, Rb et Cs.

On observera à ce propos que, lorsque les catalyseurs selon l'invention comportent une très faible quantité de métal additionnel, cette modification du catalyseur a pour effet de ralentir sa désactivation au 20 cours du temps lors de certaines utilisations spécifiques.

Le procédé de préparation d'un métallophosphate répondant à la formule I :



25

dans laquelle

M est un métal de degré d'oxydation α et M est choisi dans le groupe comprenant La, Ga, In, Zr, Si, Ge, W, Mo, Mn, Cr, Ti, Nb, V, Fe, B et Mg,

30 α est compris entre 2 et 6, bornes incluses,

$$0 \leq a \leq 1/2 [3 - y (3 - \alpha) + 5 (1-n) + c]$$

$$0 \leq b \leq 1/3 [3 - y (3 - \alpha) + 5 (1-n) + c]$$

$$0 < y \leq 1$$

$$-2 \leq n < 1$$

35 $0 < c \leq 1$ avec,

$$2a + 3b = 8 + (\alpha - 3)y - 5n + c,$$

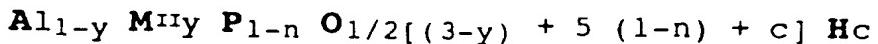
ce procédé comprend les étapes consistant à :

- faire réagir un composé du métal M, le cas échéant, un composé de l'aluminium, et un composé du phosphore, pour obtenir un métallophosphate non azoté répondant à la formule I avec $b = 0$ et, éventuellement,
- 5 • effectuer la nitruration dudit métallophosphate non azoté, pour obtenir un métallophosphate azoté répondant à la formule I avec $b \neq 0$.

On note que le degré d'oxydation « pourra être le même dans le précurseur oxyde, c'est-à-dire le métallophosphate non azoté, que dans le métallophosphate final azoté. Il est également possible que, lors de l'étape de nitruration, ce degré d'oxydation soit abaissé à la suite d'une réduction possible lors de cette étape.

On indique ci-après la formule du métallophosphate non azoté obtenu à l'issue de la première étape du procédé - composé dit précurseur - ainsi que celle du métallophosphate azoté résultant de la seconde étape. On prend, comme métal M, divers métaux de degré d'oxydation « compris entre II et VI. Pour simplifier, on prendra d'ailleurs des valeurs entières de «. En outre, on impose dans tous les cas, la vérification de l'équation d'électroneutralité du métallophosphate.

- Lorsque $\alpha = \text{II}$, cela correspond par exemple à Mn, Fe, ou Mg,
- 25 le précurseur s'écrit :



30 l'aluminophosphate azoté résultant s'écrit :

$$\mathbf{Al}_{1-y} \mathbf{M}^{\text{II}}y \mathbf{P}_{1-n} \mathbf{O}_a \mathbf{N}_b \mathbf{H}_c$$

avec $0 \leq a \leq 4 - 1/2(y + 5n - c)$
 et $0 \leq b \leq 8/3 - 1/3(y + 5n - c)$

35 les paramètres y, n et c ayant les significations données précédemment et la relation

$2a + 3b = 8 - y - 5n + c$
 étant satisfaite.

- 5 . Lorsque $\alpha = \text{III}$, cela correspond par exemple à $M = \text{Ga}$,
 Cr ou In ,
 le précurseur s'écrit :

10

$\text{Al}_{1-y} \text{M}_{\text{III}}^{\text{y}} \text{P}_{1-n} \text{O}_{1/2[3 + 5(1-n) + c]} \text{H}_c$
 l'aluminophosphate résultant s'écrit :

15

$\text{Al}_{1-y} \text{M}_{\text{III}}^{\text{y}} \text{P}_{1-n} \text{O}_a \text{N}_b \text{H}_c$
 avec $0 \leq a \leq 4 - 1/2(5n - c)$
 et $0 \leq b \leq 8/3 - 1/3(5n - c)$,

les paramètres n et c ayant les significations données précédemment et la relation

20

$2a + 3b = 8 - 5n + c$
 étant satisfaite.

- . Lorsque $\alpha = \text{IV}$, cela correspond en particulier à Zr , Si ou Ge ,
 le précurseur s'écrit :

25

$\text{Al}_{1-y} \text{M}_{\text{IV}}^{\text{y}} \text{P}_{1-n} \text{O}_{1/2[(3+y) + 5(1-n) + c]} \text{H}_c$

l'aluminophosphate résultant s'écrit :

30

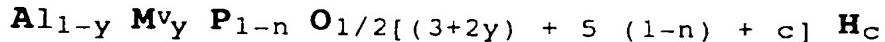
$\text{Al}_{1-y} \text{M}_{\text{IV}}^{\text{y}} \text{P}_{1-n} \text{O}_a \text{N}_b \text{H}_c$
 avec $0 \leq a \leq 4 + 1/2(y - 5n + c)$
 et $0 \leq b \leq 8/3 + 1/3(y - 5n + c)$

35

les paramètres y , n et c ayant les significations données précédemment et la relation

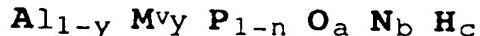
$2a + 3b = 8 + y - 5n + c$
 étant satisfaite.

. Lorsque $\alpha = V$,
le précurseur oxyde s'écrit :



5

l'aluminophosphate azoté résultant s'écrit :



avec $0 \leq a \leq 4 + 1/2 (2y - 5n + c)$

10

et $0 \leq b \leq 1/3 (8 - y - 5n + c)$

les paramètres y , n et c ayant les significations données précédemment et la relation

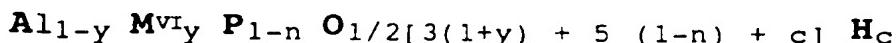
$$2a + 3b = 8 + 2y - 5n + c$$

15

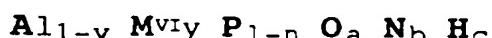
étant satisfaite.

. Lorsque $\alpha = VI$, cela correspond notamment à W ,
le précurseur oxyde s'écrit :

20



l'aluminophosphate azoté résultant s'écrit :



avec $0 \leq a \leq 4 + 1/2 (3y - 5n + c)$

25

et $0 \leq b \leq 1/3 (8 + 3y - 5n + c)$

les paramètres y , n et c ayant les significations données précédemment et la relation

$$2a + 3b = 8 + 3y - 5n + c$$

30

étant satisfaite.

Les métallophtosphates conformes à l'invention peuvent présenter une surface spécifique importante. Selon une première variante de mise en oeuvre du procédé 35 conforme à l'invention, l'étape consistant à faire réagir un composé du métal M , le cas échéant, un composé de l'aluminium et un composé du phosphore, est effectuée par

voie minérale, notamment à l'aide d'une réaction de précipitation, de gélification ou de complexation.

Il peut s'avérer utile, dans certains cas, de mener des opérations de lavage ou de calcination avant la nitruration.

Dans tous les cas, il conviendra de bien observer des conditions de fabrication finale et de stockage parfaitement anhydres pour conserver la proportion des atomes d'hydrogène de surface, en évitant la fixation 10 d'eau atmosphérique qui peut être très importante - jusqu'à 20 % en masse - et qui est préjudiciable à la nitruration ultérieure. Cette fixation d'eau atmosphérique peut d'ailleurs également être préjudiciable à la conservation de grandes surfaces spécifiques.

De préférence, la réaction de précipitation, de gélification ou de complexation est réalisée en faisant réagir un sel de métal M, le cas échéant, un sel 15 d'aluminium et un sel de phosphore.

Selon une seconde variante de mise en oeuvre du 20 procédé selon l'invention, l'étape consistant à faire réagir un composé du métal M, le cas échéant, un composé de l'aluminium et un composé du phosphore est réalisé par voie organique, notamment par réaction de chlorure de métal M, le cas échéant, de l'aluminium d'acide 25 phosphorique et d'oxyde d'alkylène.

On notera que, dans l'hypothèse où l'on souhaite obtenir une surface spécifique relativement élevée du catalyseur, il peut éventuellement être opportun de mettre en oeuvre, plutôt, une réaction effectuée par voie 30 organique.

De préférence, la nitruration est réalisée à une température comprise entre 400 et 1000°C, et en particulier entre 600 et 800°C.

Le choix de la température de nitruration est 35 important. Pour une réaction de nitruration par l'ammoniac, le débit d'ammoniac utilisé est fonction de la température ; il doit être d'autant plus grand que la

température est plus élevée, car il s'agit de prévenir au maximum la dissociation en azote et hydrogène avant contact avec le produit.

La richesse en azote des métallophosphates azotés 5 est fonction de la température et de la durée de nitruration. Le taux d'azote a été déterminé par analyse chimique directe de l'azote sous forme d'ammoniac après attaque d'un échantillon par la potasse fondu. On a vérifié qu'il existait une bonne corrélation entre le taux 10 d'azote et la perte de masse au cours de la réaction, due à la substitution de l'azote par l'oxygène.

On a déterminé un seuil de nitruration aux environs de 400°C. En dessous de cette température, la cinétique de la réaction de nitruration est trop lente 15 pour que cette réaction puisse être exploitée industriellement.

A partir de la température de 900°C, on observe à 20 la fois une nitruration et un départ de phosphore. Il se forme alors des métallophosphates azotés déficitaires en phosphore.

Ainsi, le procédé selon l'invention, mis en oeuvre à une température comprise entre le seuil de nitruration et la température de début de déphosphoration, permet d'obtenir, à partir d'un métallophosphate précurseur, un 25 métallophosphate azoté répondant à la formule I.

Avantageusement, la nitruration est réalisée à l'aide de composés azotés organiques ou inorganiques, notamment à l'aide de ceux comportant des groupements amines et/ou nitriles.

La nitruration des phosphates permet, par une modification sélective des sites acido-basiques de surface, de mieux adapter les composés obtenus à une utilisation comme catalyseur de telle ou telle réaction chimique et/ou comme support de catalyseur, qui peuvent 30 être associés respectivement à un support azoté ou un catalyseur azoté. Il est à noter que, dans ce dernier cas, la présence d'azote dans le support de catalyseur est

susceptible de promouvoir l'activité du catalyseur associé, si ce dernier est lui-même azoté.

Plus avantageusement encore, la nitruration est effectuée dans un réacteur sous une pression partielle 5 élevée de gaz d'ammoniac pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures, le débit d'ammoniac étant compris entre 40 et 80 l.h⁻¹.

Les métallophosphates conformes à la présente invention sont utiles en tant que catalyseurs et/ou 10 supports de catalyseurs, notamment associés à de la silice, de l'alumine ou de l'oxyde de titane. De préférence, ils sont utilisés comme catalyseurs bifonctionnels. Plus préférentiellement encore, ils sont utilisés pour des réactions de condensation, en 15 particulier des condensations de type Knoevenagel, des réactions de déshydrogénéation, des réactions de déhydrocyclisation, des réactions d'oxydation ménagée, des réactions de couplage oxydant du méthane et des réactions d'ammoxydation.

20 L'invention pourra être mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et qui constituent des modes de réalisation avantageux des métallophosphates selon l'invention.

25 Exemple 1 : Métallophosphate de formule générique du type



On prépare plusieurs métallophosphates de formule générique Ga Al P O N H conformes à l'invention.

A cette fin, on met en contact un sel d'aluminium, 30 un sel de gallium et un sel de phosphore. Lors de cette opération, on utilise une quantité équimolaire de gallium et d'aluminium. On ajoute ensuite des oxydes d'alkylène, afin d'obtenir un gel. On lave le gel à l'aide d'alcool puis on le sèche. De cette manière, on obtient un 35 métallophosphate à base d'aluminium et de gallium, qui n'est pas azoté.

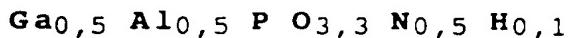
On effectue la nitruration de ce métallophosphate dans un réacteur tubulaire. On utilise de l'ammoniac gazeux circulant avec un débit de 60 litres par heure. La température est maintenue entre 700 et 800°C.

5 On laisse le métallophosphate en contact avec le flux d'ammoniac pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures, selon la stoechiométrie désirée du métallophosphate.

10 On procède pour finir au refroidissement du réacteur au moyen d'un courant gazeux parfaitement anhydre. En l'occurrence, on met en oeuvre de l'azote.

Lorsque le temps de nitruration est égal à une heure, on obtient un phosphate d'aluminium et de gallium azoté et hydrogéné répondant à la formule :

15



Il contient 5 % en masse d'azote.

20 De la même façon, lorsque le temps de nitruration est égal à 15 heures, on obtient un métallophosphate répondant à la formule :



25 Il contient 16,4 % en masse d'azote.

De la même façon encore, lorsque le temps de nitruration est égal à 24 heures, on obtient un métallophosphate répondant à la formule :

30



Il contient 22 % en masse d'azote.

Par conséquent, en choisissant le temps de nitruration, on peut modifier le taux d'azote présent dans 35 les métallophosphates conformes à l'invention.

Exemple 2 : Métallophosphate de formule générique du type
 $Zr Al P O N H$

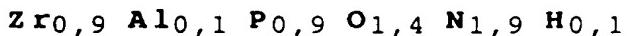
On prépare plusieurs métallophosphates de formule générique $Zr Al P O N H$ conformes à l'invention.

5 A cette fin, on met en contact du nitrate de zirconyl ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$), du nitrate d'aluminium ($Al(NO_3)_3$) et du dihydrogénophosphate ($NH_4(H_2PO_4)$) en solution aqueuse. Les proportions relatives des métaux peuvent être variées entre 0 et 1. Après agitation pendant 10 une heure, provoquant une dissolution et un début de gélification, un excès d'acide citrique, en mole équivalent par cation, est ajouté. On agite pendant 12 heures, puis on évapore les produits volatils contenus dans le précipité et on le sèche.

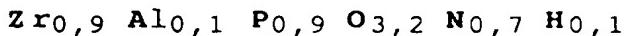
15 On procède à la nitruration du métallophosphate non azoté à l'aide d'ammoniac. Pour cela, on utilise le même type de réacteur tubulaire que celui utilisé à l'exemple 1. On fait traverser le réacteur par l'ammoniac à un débit de 60 litres par heure à une température de 20 $800^{\circ}C$. La nitruration est réalisée pendant des durées variables, afin de faire varier le rapport de l'oxygène sur l'azote, noté O/N .

Lorsque la nitruration est réalisée pendant 15 heures, on obtient un métallophosphate de formule :

25



De la même manière, lorsque la nitruration est réalisée pendant 4 heures, on obtient un métallophosphate de formule :



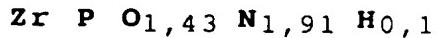
Exemple 3 : Métallophosphate de formule générique du type $Zr P O N H$.

35 On prépare un métallophosphate non azoté par voie minérale. Ce métallophosphate ne comprend pas d'aluminium

contrairement à ceux préparés dans les exemples 1 et 2. Pour cela, on mélange de l'oxychlorure de zirconyl ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) et de l'acide phosphorique H_3PO_4 . Après dissolution du sel de zirconium dans HCl , on forme, par addition lente de l'acide phosphorique, un précipité qui est lavé et séché.

On réalise ensuite la nitruration du métallophosphate et ceci, au moyen d'ammoniac gazeux que l'on fait arriver sur le métallophosphate avec un débit de 10 60 litres par heure. Pendant cette nitruration, on maintient la température du réacteur entre 700 et 800°C pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures.

Après 16 heures de nitruration, on obtient un phosphate de zirconium azoté et hydrogéné répondant à la 15 formule :



Exemple 4 : Métallophosphate de formule générique du type $CrAlPO_NH$

20 On prépare un métallophosphate non azoté par voie minérale. Pour cela, on mélange un sel d'aluminium, un sel de chrome et de l'acide phosphorique. On introduit en outre des oxydes d'alkylène qui produisent un gel. Celui-ci est lavé à l'aide d'alcool, puis séché. On réalise la 25 nitruration de la même manière que dans l'exemple 3.

Après 20 heures de nitruration à 750°C, on obtient un métallophosphate de formule :



30

Exemple 5 : Déshydrogénéation de i-butane en isobutène.

La déshydrogénéation de l'isobutane en isobutène est réalisée entre 300 et 550°C avec une vitesse spatiale horaire de 3h⁻¹ au moyen des métallophosphates :

35

- $Ga_{0,1}Al_{0,9}PO_{1,84}N_{1,47}H_{0,1}$
comprenant 1,5 % en masse de Pt

- $\text{Cr}_{0,15} \text{Al}_{0,85} \text{P O}_{2,29} \text{N}_{1,17} \text{H}_{0,1}$
comprenant 1,5 % en masse de Pt
- $\text{Ga}_{0,5} \text{Al}_{0,5} \text{P O}_{2,62} \text{N}_{0,95} \text{H}_{0,1}$
comprenant 1,5 % en masse de Pt
- 5 - $\text{Ga}_{0,9} \text{Al}_{0,1} \text{P O}_{2,44} \text{N}_{1,07} \text{H}_{0,1}$
comprenant 1,5 % en masse de Pt
- $\text{Ga}_{0,1} \text{Al}_{0,9} \text{P O}_{2,89} \text{N}_{0,77} \text{H}_{0,1}$
comprenant 1,5 % en masse de Pt
- $\text{Ga}_{0,5} \text{Al}_{0,5} \text{P O}_{2,62} \text{N}_{0,95} \text{H}_{0,1}$
10 comprenant 1,5 % et 0,91 % en masse de Sn
- $\text{Ga}_{0,1} \text{Al}_{0,9} \text{P O}_{4,05} \text{H}_{0,1}$
comprenant 1,5 % en masse de Pt

Pour tous ces catalyseurs, les sélectivités en
15 isobutène sont de 99,9 % ; les conversions initiales en
isobutane sont respectivement 87 %, 40 %, 68 %,
75 %, 65 %, 95 % et 40 %.

Les conversions en isobutane à 550°C après 70
heures de réaction sont respectivement 43 %, 8 %,
20 35 %, 32 %, 35 %, 50 %, 25 %. La réactivation des
catalyseurs est complètement réalisée sous hydrogène ou
sous gaz inerte.

Par conséquent, les métalophosphates conformes à
l'invention donnent des résultats exploitables lorsqu'ils
25 sont utilisés comme catalyseurs. En particulier, ils
procurent un taux de conversion et une sélectivité
remarquables pour une réaction de déshydrogénéation où
aucune désactivation par le carbone n'est observée.

30 Exemple 6 : Conversion du méthane.

La composition du réactif est la suivante :
 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{NH}_3$ dans les proportions 4/1/1 à une pression
totale de 1 bar et une vitesse spatiale horaire de méthane
de 6 h⁻¹.

35 (1) Le catalyseur utilisé est du type Ga Al P O N H
contenant 2 % en masse de sodium. Les proportions
massiques de Al/Ga/P sont de 0,9/0,1/1. A 750°C, la

conversion du méthane est de 9 % et la sélectivité en C₂⁺ de 12 %.

- 5 (2) Le catalyseur utilisé est du type Ga Al P O N H contenant 2,6 % en masse de lithium. Les proportions massiques de Al/Ga/P sont de 0,9/0,1/1. A 750°C, la conversion du méthane est de 17 %, la sélectivité en C₂⁺ de 50 % et la sélectivité en acétonitrile de 41 %.
- 10 (3) Le catalyseur utilisé est du type Ga Al P O N H contenant 2,7 % en masse de Co. Les proportions massiques de Al/Ga/P sont de 0,9/0,1/1. A 750°C, la conversion du méthane est de 14 %, la sélectivité en C₂⁺ de 15 %, la sélectivité en méthane de 32 % et la sélectivité en acétonitrile de 32 %.
- 15 (4) Le catalyseur utilisé est du type La Al P O N H à 2,5 % en masse de lanthane. Les conversions et sélectivités sont rassemblées dans le tableau I ci-après.

TABLEAU I

20

T (°C)	Conversion CH ₄	C ₂ ⁺	Sélectivité CH ₃ OH	CH ₃ CN
25	550	3	0	44,6
	650	11	9,4	55,4
	750	16	14,2	40
30				22,3

Par conséquent, les métalophosphates conformes à l'invention donnent des résultats exploitables lorsqu'ils sont utilisés comme catalyseur de réaction de conversion du méthane. Ils procurent un taux de conversion et une sélectivité remarquables pour ce type de réaction.

Exemple 7 : Condensation de Knoevenagel.

La condensation du malonitrile et de la benzaldéhyde est réalisée avec 4 millimoles de chaque réactif en phase liquide. On met en oeuvre 50 mg de catalyseur Zr P_{0,9} O_{3,25} N_{0,7} H_{0,1} à une température de 50°C. Après 5 heures de réaction, la conversion est de 90 %.

Par conséquent, les métallophosphates conformes à l'invention donnent aussi des résultats remarquables lorsqu'ils sont utilisés comme catalyseur de la réaction de Knoevenagel. Ils procurent notamment un taux de conversion remarquable pour une courte durée de réaction.

REVENDICATIONS

1. Métallophosphate de formule I



dans laquelle

M est un métal de degré d'oxydation α et M est choisi dans le groupe comprenant La, Ga, In, Zr, Si, Ge, W, Mo, Mn, Cr, Ti, Nb, V, Fe, B et Mg,

^a est compris entre 2 et 6, bornes incluses,

$$0 \leq a \leq 1/2 [3 - y(3 - \alpha) + 5(1-n) + c]$$

$$0 \leq b \leq 1/3 [3 - y(3 - \alpha) + 5(1-n) + c]$$

$$0 < y \leq 1$$

$$15 \quad -2 \leq n < 1$$

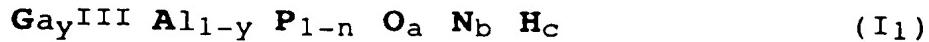
$0 < c \leq 1$ avec,

$$2a + 3b = 8 + (\alpha - 3)y - 5n + c.$$

2. Métallopophosphate selon la revendication 1, caractérisé par le fait que a est différent de zéro.

20 3. Métallopophosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que « est compris entre 3 et 4.

4. Métallophosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il répond à la formule I₁ :



dans laquelle :

$$30 \quad 0 \leq a \leq 4 - 1/2(5n - c)$$

$$0 \leq b \leq 8/3 - 1/3(5n - c)$$

$$0 < y \leq 1$$

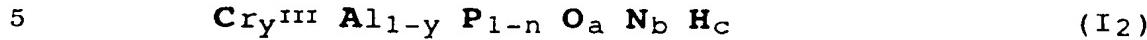
$$-2 \leq n \leq 1$$

$$0 \leq s \leq 1$$

$$3a + 3b = 8 \quad 5$$

2a + 3b = 8 + 3H + C.

5. Métallopophosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il répond à la formule I₂ :



dans laquelle

$$0 \leq a \leq 4 - 1/2(5n - c)$$

$$0 \leq b \leq \frac{8}{3} - \frac{1}{3}(5n - c)$$

10 $0 < y \leq 1$

$$-2 \leq n < 1$$

$0 < c \leq 1$ avec,

$$2a + 3b = 8 - 5n + c.$$

6. Métallopophosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il répond à la formule I₃ :



20 dans laquelle

$$0 \leq a \leq 4 + 1/2(y - 5n + c)$$

$$0 \leq b \leq \frac{8}{3} + \frac{1}{3}(y - 5n + c)$$

$$0 < \gamma \leq 1$$

$$-2 \leq n < 1$$

$0 < c \leq 1$ avec,

$$2a + 3b = 8 + y - 5n + c.$$

7. Métallopophosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il répond à la formule I₄ :



aquelle :

$$0 \leq a \leq 4 - 1/2(5n - c)$$

$$0 \leq b \leq 8$$

$$0 < y \leq 1$$

$$0 < c \leq 1 \text{ avec,}$$

$$2a + 3b = 8 - 5n + c.$$

8. Métallophosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il présente des atomes d'hydrogène de surface sous la forme de groupe $-OH$ et/ou $-P-OH$ et/ou $-P-NH_x$ et/ou $-M-NH_x$ et/ou $-Al-NH_x$, avec $x = 1, 2, 3$ ou 4 .

9. Métallophosphate selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait qu'il présente une composition volumique globale répondant à l'une des formules suivantes :

- $La\ P\ O_{3,3}\ N_{0,5}\ H_{0,1},$
- $Zr\ P_{0,9}\ O_{3,25}\ N_{0,7}\ H_{0,1},$
- $Zr\ P\ O_{1,43}\ N_{1,91}\ H_{0,1},$
- 15 - $Zr_{0,9}\ Al_{0,1}\ P_{0,9}\ O_{3,2}\ N_{0,7}\ H_{0,1},$
- $Cr_{0,15}\ Al_{0,85}\ P\ O_{1,5}\ N_{1,7}\ H_{0,1},$
- $Ga_{0,5}\ Al_{0,5}\ P\ O_{3,3}\ N_{0,5}\ H_{0,1},$
- $Ga_{0,5}\ Al_{0,5}\ P\ O_{1,77}\ N_{1,52}\ H_{0,1},$
- $Ga_{0,5}\ Al_{0,5}\ O_{1,11}\ N_{1,96}\ H_{0,1},$
- 20 - $Ga_{0,1}\ Al_{0,9}\ P\ O_{1,84}\ N_{1,47}\ H_{0,1},$
- $Ga_{0,15}\ Al_{0,85}\ P\ O_{2,29}\ N_{1,17}\ H_{0,1},$
- $Ga_{0,5}\ Al_{0,5}\ P\ O_{2,62}\ N_{0,95}\ H_{0,1},$
- $Ga_{0,9}\ Al_{0,1}\ P\ O_{2,44}\ N_{1,07}\ H_{0,1},$
- $Ga_{0,1}\ Al_{0,9}\ P\ O_{2,89}\ N_{0,77}\ H_{0,1},$
- 25 - $Ga_{0,1}\ Al_{0,9}\ P\ O_{4,05}\ H_{0,1}.$

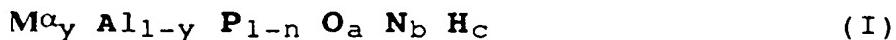
10. Métallophosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comporte en outre des sites additionnels métalliques capables d'activer l'hydrogène, en particulier un métal choisi dans le groupe comprenant Pt, Pd, Ru, Rh, Re, Os, Ir, Cu, Ni, Co, Fe, Mo, Au, Ag, Sn et/ou par adjonction de sites métalliques capables d'augmenter le nombre et la force des sites basiques, en particulier un métal choisi dans le groupe comprenant Li, Na, K, Rb et Cs.

35 11. Métallophosphate selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend de 0,01 à 15 % en masse de métal additionnel.

12. Métallophosphate selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisé par le fait qu'il comporte de 0,1 à 3 % en masse de Pt ou de Pt et de Sn, la concentration en masse en Sn étant alors comprise entre 0,1 et 2,5 % ; 0,1 étant exclus.

13. Métallophosphate selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11, caractérisé par le fait qu'il comporte environ 2 % en masse d'un métal choisi dans le groupe comprenant Li, Na, K, Rb et Cs.

14. Procédé de préparation d'un métallophosphate répondant à la formule I :



15 dans laquelle

M est un métal de degré d'oxydation α et M est choisi dans le groupe comprenant La, Zr, Ga, In, Zr, Si, Ge, W, Mo, Mn, Cr, Ti, Nb, V, Fe, B et Mg,

α est compris entre 2 et 6, bornes incluses,

$$0 \leq a \leq 1/2 [3 - y (3 - \alpha) + 5 (1-n) + c]$$

$$0 \leq b \leq 1/3 [3 - y (3 - \alpha) + 5 (1-n) + c]$$

$$0 < y \leq 1$$

$$-2 \leq n < 1$$

$$0 < c \leq 1 \text{ avec,}$$

$$2a + 3b = 8 + (\alpha-3)y - 5n + c,$$

caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes consistant à :

- . faire réagir un composé du métal M, le cas échéant, un composé de l'aluminium, et un composé du phosphore, pour obtenir un métallophosphate non azoté répondant à la formule I avec $b = 0$ et, éventuellement,
- . effectuer la nitruration dudit métallophosphate non azoté, pour obtenir un métallophosphate azoté répondant à la formule I avec $b \neq 0$.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'étape consistant à faire réagir un composé du métal M, le cas échéant, un composé

d'alumininium et un composé du phosphore, est effectuée par voie minérale, notamment à l'aide d'une réaction de précipitation, de gélification ou de complexation.

16. Procédé selon la revendication 15, caractérisé par le fait que la réaction de précipitation, de gélification ou de complexation est réalisée en faisant réagir un sel de métal M, le cas échéant, un sel d'alumininium et un sel de phosphore.

17. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que l'étape consistant à faire réagir un composé du métal M, le cas échéant, un composé de l'alumininium et un composé du phosphore est réalisé par voie organique, notamment par réaction de chlorure de métal M, le cas échéant, de l'alumininium d'acide phosphorique et d'oxyde d'alkylène.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisé par le fait que la nitruration est réalisée à une température comprise entre 400 et 1000°C et en particulier entre 600 et 800°C.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisé par le fait que la nitruration est réalisée à l'aide de composés azotés organiques ou inorganiques, notamment à l'aide de ceux comportant des groupements amines et/ou nitriles.

20. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisé par le fait que la nitruration est effectuée dans un réacteur sous une pression partielle élevée de gaz d'ammoniac pendant une durée comprise entre 1 et 24 heures, le débit d'ammoniac étant compris entre 40 et 80 l.h⁻¹.

21. Application des métallophosphates selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 et des métallophosphates obtenus par la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 20, comme catalyseurs et/ou supports de catalyseurs, notamment associés à de la silice, de l'alumine ou de l'oxyde de titane.

22. Application selon la revendication 21, caractérisée par le fait que les métallophosphates sont utilisés comme catalyseurs bifonctionnels.

23. Application selon la revendication 21 ou 22,
5 caractérisée par le fait que les catalyseurs sont utilisés pour des réactions de condensation, en particulier des condensations de type Knoevenagel, des réactions de déshydrogénéation, des réactions de déhydrocyclisation, des réactions d'oxydation ménagée, des réactions de couplage
10 oxydant du méthane et des réactions d'ammoxydation.

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2743796

N° d'enregistrement
nationalFA 524584
FR 9600533

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A,D	FR-A-2 667 856 (INST RGL MATERIAUX AVANCES) 17 Avril 1992 * revendication 1 * ---	1
A,D	WO-A-95 21123 (UNIV RENNES ;UNIV LOUVAIN (BE); UNIV DEL PAIS VASCO EUSKAL HER (ES) 10 Août 1995 * revendication 1 * ---	1
A	EP-A-0 558 887 (BAYER AG) 8 Septembre 1993 * revendication 5 * ---	1
A	EP-A-0 560 005 (BAYER AG) 15 Septembre 1993 * revendication 5 * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CI.6)
		C01B B01J
2	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur
	9 Octobre 1996	Clement, J-P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		